

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338524

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C
C 0 4 B 35/46		H 0 1 G 4/12	4 1 8
H 0 1 G 4/12	4 1 8	H 0 1 P 7/10	
H 0 1 P 7/10		C 0 4 B 35/46	D

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-165379

(22) 出願日 平成9年(1997)6月6日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 田中 泰

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 窪田 法明

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒径バラツキの少ないチタン酸バリウム粉末を合成させるために、従来は、BaCO<sub>3</sub>、粉末とTiO<sub>2</sub>、粉末とを十分に時間をかけて混合し、これらを良く分散させていた。しかし、BaCO<sub>3</sub>、粉末とTiO<sub>2</sub>、粉末を良く分散させるために、その混合時間を長くすると、作業効率が悪化し、合成コストを高くしてしまうという不都合があった。

【解決手段】 この発明に係るチタン酸バリウムの製造方法は、BaCO<sub>3</sub>、粉末とTiO<sub>2</sub>、粉末の比表面積を各々測定する測定工程と、比表面積が10m<sup>2</sup>/g以下のBaCO<sub>3</sub>、粉末と、比表面積が15m<sup>2</sup>/g以上のTiO<sub>2</sub>、粉末を選択する選択工程と、これらのBaCO<sub>3</sub>、粉末とTiO<sub>2</sub>、粉末を混合する混合工程と、得られた混合物を焼成する焼成工程とを備えることにより上記課題を解決した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の $\text{BaCO}_3$ 粉末と、比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\text{TiO}_2$ 粉末を選択する選択工程と、これらの $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末を混合する混合工程と、得られた混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とするチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項2】  $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末の比表面積を各々測定する工程を前記選択工程の前に備えたことを特徴とする請求項1に記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項3】 前記比表面積をBET法により測定することを特徴とする請求項1又は2に記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項4】 前記焼成を $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 4$ 時間の範囲で行なうことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のチタン酸バリウム粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は磁器コンデンサの誘電体磁器層の誘電体材料として使用するチタン酸バリウム粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁器コンデンサの誘電体磁器層の誘電体材料としてはチタン酸バリウムが広く使用されている。このような用途に使用されているチタン酸バリウム粉末は、一般に固相合成法によって製造されている。この固相合成法は、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とを湿式で混合し、乾燥後、 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成し、 $\text{BaCO}_3$ 粒子と $\text{TiO}_2$ 粒子とを固相で化学反応させ、チタン酸バリウム粉末を得るものである。

【0003】このような方法によって得られたチタン酸バリウム粉末の粒径は、焼成温度によって多少変動するが、誘電体材料に使用されるものは、一般に、平均粒径が $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、粒径バラツキ $\delta/x$ （ $\delta$ ：標準偏差、 $x$ ：平均値）が $0.4\sim 0.5$ 程度である。

【0004】ところで、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とからなる混合粉末の分散が悪いと、Baが多くTiが少ない部分と、Baが少なくTiが多い部分、すなわちBa/Ti比が異なる部分がただちに形成されてしまう。そして、この混合粉末のBa/Ti比が異なると、台成されるチタン酸バリウム粒子の粒成長の速度が異なる。従って、分散が悪い混合粉末を仮焼すると、原料の混合粉末の箇所によってチタン酸バリウム粒子の粒成長が異なり、生成されたチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキが大きくなる。

【0005】また、 $\text{BaCO}_3$ は $400\sim 800^\circ\text{C}$ 付近の焼成で粒成長する。そして、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とからなる混合粉末の分散が不十分な場合、この

温度範囲の焼成で $\text{BaCO}_3$ の濃度の高い箇所の $\text{BaCO}_3$ 粒子の粒成長が進み、 $\text{BaCO}_3$ 粒子の粒径バラツキが大きくなる。そして、このようになった混合粉末が更に高い温度で焼成されると、粒径バラツキが大きくなった $\text{BaCO}_3$ 粒子が $\text{TiO}_2$ 粒子と反応してチタン酸バリウム粒子になるので、生成されたチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキも大きくなる。

【0006】そして、この粒径バラツキの大きいチタン酸バリウム粉末を誘電体材料として使用して磁器コンデンサを作成した場合、磁器コンデンサの電気的特性が不安定になる。

【0007】そこで、従来は、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とを十分に時間をかけて混合し、これらを良く分散させることにより、粒径バラツキの少ないチタン酸バリウム粉末を合成させていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末の分散を良くするために、その混合時間を長くすると、作業効率が悪化し、合成コストを高くしてしまうという問題があった。

【0009】この発明は、粒径バラツキのできるだけ少ないチタン酸バリウム粉末を効率良く固相合成できるようにしたチタン酸バリウム粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明に係るチタン酸バリウム粉末の製造方法は、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とを混合し、得られた混合粉末を焼成してなるものであり、BET比表面積という比較的管理しやすい物理量を粒径バラツキの制御要素とし、前記 $\text{BaCO}_3$ 粉末の比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、前記 $\text{TiO}_2$ 粉末の比表面積を $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上としたものである。

【0011】ここで、前記 $\text{BaCO}_3$ 粉末の比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、前記 $\text{TiO}_2$ 粉末の比表面積を $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上としたのは、 $\text{BaCO}_3$ 粉末の比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $\text{TiO}_2$ 粉末の比表面積を $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすれば、チタン酸バリウム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ （ $\delta$ ：標準偏差、 $x$ ：平均値）が $0.3$ 以下と小さくなるが、この条件を満たさなくなれば、粒径バラツキ $\delta/x$ が $0.3$ を超えて大きくなってしまからである。

【0012】また、 $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とからなる混合粉末の焼成は $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 4$ 時間の範囲で行うのが好ましい。焼成温度が $1000^\circ\text{C}$ 未満では $\text{BaTiO}_3$ の台成が不十分になり、焼成温度が $1200^\circ\text{C}$ を超えると $\text{BaTiO}_3$ の粒子径が大きくなり過ぎ、誘電体材料に使用する材料として実用性に欠けるものとなるからである。また、焼成時間が2時間未満では $\text{BaCO}_3$ 粉末と $\text{TiO}_2$ 粉末とが十分に固相反応せず、焼成時間が4時間を超えると生産性が悪くなる

からである。

【0013】また、BET比表面積とは、Brunauer, Emmett 及びTellerの気体吸収理論より求めた固体の単位質量当たりの表面積をいう。粉体を気体中に置くと、温

＊度、圧力に応じて平行状態となり、一定の吸着能を示す。吸着量： $v$ 、飽和蒸気圧： $p_0$ 、平衡圧： $p$ 、単分子吸着量： $v_m$ 、定数： $c$ とすると、温度一定条件の下で次の関係式が成立する。

$$v = v_m \cdot c x / (1 - x) (1 - 4x + cx) \dots\dots\dots (1)$$

この式(1)をBET式という。相対圧 $x = p/p_0$ 、※ ※であるから(1)式を変形すると、

$$x/v(1-x) = 1/v_m \cdot c + (c-1)/v_m \cdot c \cdot x \dots\dots\dots (2)$$

となる。(2)式の左辺 $x/v(1-x)$ を縦軸に、 $x$ を横軸にとると、BET式を満足するとき、直線となる。切片は $1/v_m \cdot c$ 、勾配は $(c-1)/v_m \cdot c$ である

★な組み合わせで、水及びジルコニアボール(1.5φ)とともにボールミル内に入れ、湿式で15時間混合し、得られたスラリーを乾燥機に入れ、150℃で乾燥し、混合粉体を得た。

【0014】なお、この発明で扱われるチタン酸バリウムは、原子比Ba/Tiが1のもののみならず、例えば0.990~1.010のように、若干ずれているものも含む。

【0017】次に、この混合粉体を電気炉に入れ、1000℃で4時間焼成し、BaCO<sub>3</sub>粒子とTiO<sub>2</sub>粒子との間で固相で化学反応を生じさせ、チタン酸バリウム粉末を合成した。

【0015】

【0018】次に、得られたチタン酸バリウム粉末を電子顕微鏡で観察して粒子径を測定し、その結果に基づいてチタン酸バリウム粉末の粒子径のバラツキ $\delta/x$ を求めたところ、表1に示す通りとなった。ここで、電子顕微鏡の倍率は20000倍、測定粒子数は200以上とした。

【実施例】BET比表面積が6.2, 8.2, 12.3 m<sup>2</sup>/gの3種類のBaCO<sub>3</sub>粉末と、BET比表面積が7.7, 16.1, 18.4 m<sup>2</sup>/gの3種類のTiO<sub>2</sub>粉末を用意した。そして、BaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>がモル比で1対1になるようにこれらの原料粉末を秤量した。

【0019】

【表1】

【0016】次に、これらの原料粉末を表1に示すよう★

	試料番号		比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	粒子径バラツキ $\delta/x$
比較例	No. 1	BaCO <sub>3</sub>	12.3	0.40
		TiO <sub>2</sub>	7.7	
	No. 2	BaCO <sub>3</sub>	12.3	0.31
		TiO <sub>2</sub>	18.4	
	No. 3	BaCO <sub>3</sub>	8.2	0.35
		TiO <sub>2</sub>	7.7	
実施例	No. 4	BaCO <sub>3</sub>	8.2	0.23
		TiO <sub>2</sub>	18.4	
	No. 5	BaCO <sub>3</sub>	8.2	0.26
		TiO <sub>2</sub>	16.1	
	No. 6	BaCO <sub>3</sub>	6.2	0.28
		TiO <sub>2</sub>	18.4	
	No. 7	BaCO <sub>3</sub>	6.2	0.26
		TiO <sub>2</sub>	16.1	

【0020】表1に示す結果から、BaCO<sub>3</sub>粉末の比表面積が8.2 m<sup>2</sup>/g以下ではチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ が0.23以下と小さいが、BaCO<sub>3</sub>粉末の比表面積が12.3 m<sup>2</sup>/g以上になると

チタン酸バリウム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ が0.31以上と大きくなることわかる。

【0021】また、表1に示す結果から、TiO<sub>2</sub>粉末の比表面積が16.1 m<sup>2</sup>/g以上ではチタン酸バリウ

5

ム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ が0.23以下と小さいが、 $TiO_2$ 粉末の比表面積が $7.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下になるとチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ が0.31以上と大きくなることわかる。

【0022】

【発明の効果】この発明によれば、 $BaCO_3$ 粒子が $TiO_2$ 粒子によって囲まれ、 $BaCO_3$ リッチの部分が形成されないで、 $BaCO_3$ 粉末の粒成長が抑制さ

6

れ、また、 $BaCO_3$ 粉末と $TiO_2$ 粉末とが均一に反応し、生成されるチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキ $\delta/x$ が0.3以下と小さくなるという効果がある。

【0023】また、この発明によれば、チタン酸バリウム粉末の固相合成法において、BET比表面積という比較的管理し易い物理量をチタン酸バリウム粉末の粒径バラツキの制御要素としたので、チタン酸バリウム粉末の粒径バラツキの制御が容易になるという効果がある。